

10/502014

特許協力条約に基づいて公開された出願出願番号

Rec'd PCTO 20 JUL 2004

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年7月31日 (31.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/062347 A1

- (51) 国際特許分類: C09K 3/18, D06M 15/277, 15/53
 (AGA,Tsukasa) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/00303
 (22) 国際出願日: 2003 年 1 月 16 日 (16.01.2003)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願2002-11208 2002 年 1 月 21 日 (21.01.2002) JP
 (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP];
 〒530-8323 大阪府 大阪市 北区中崎西 2 丁目 4 番 12 号 梅田センタービル Osaka (JP).
 (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 阿賀 司
 (74) 代理人: 青山 葦, 外 (AOYAMA,Tamotsu et al.); 〒540-0001 大阪府 大阪市 中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 IMP ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).
 (81) 指定国(国内): CN, JP, KR, US.
 (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
 添付公開書類:
 — 國際調査報告書
 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: AQUEOUS WATER-AND-OIL REPELLANT DISPERSION

(54) 発明の名称: 撥水撥油剤水性分散液

(57) Abstract: An aqueous water-and-oil repellent dispersion which contains: a fluoropolymer and a surfactant comprising as essential ingredients a cationic surfactant and a nonionic surfactant represented by the formula (I): $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_a-(CH_2CH_2O)_bH$ (I) (wherein R^1 is branched alkyl or alkenyl having a C_5 or higher main chain and a C_3 or higher side chain; a is an integer of 3 or larger; and b is an integer of 10 to 30). The dispersion is not broken by a mechanical shock and causes no fabric fouling.

(57) 要約:

(A) 含フッ素重合体、および

(B) カチオン系界面活性剤と、式 (I) :



[式中、 R^1 は主鎖の炭素数が 5 以上であり、側鎖の炭素数が 3 以上である分岐アルキル基またはアルケニル基、 a は 3 以上の整数、 b は 10 ~ 30 の整数である。] で示されるノニオン系界面活性剤を必須成分とする界面活性剤を含有してなる撥水撥油剤水性分散液は、機械的衝撃によって壊れることなく、生地汚れを引き起こさない。

WO 03/062347 A1

明細書

撥水撥油剤水性分散液

5 発明の分野

本発明は、撥水撥油剤水性分散液に関し、より詳しくはカチオン系界面活性剤およびノニオン系界面活性剤の存在下で、含フッ素重合体を分散してなる撥水撥油剤水性分散液に関する。

10 関連技術

パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の重合体が纖維織物の撥水撥油剤として有用であることは知られており、特に該重合体を乳化剤により水性媒体中に分散せしめた水性分散液が工業的に広く使用されている。

しかし、従来の一般的な水性分散液を希釈して調合される撥水撥油剤加工浴では、処理される生地が加工浴に入る時に、あるいは出る時に受ける機械的衝撃によって分散液が壊れ、重合体の凝集塊が発生する。この凝集塊が生地上に付着して生地汚れとなるトラブルがしばしば発生している。

特開2000-282016号公報および特開2001-98033号公報には、撥水撥油剤組成物のノニオン系界面活性剤として、 $\text{RO}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_a - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_b\text{H}$ を用いることが開示されている。これら文献は、Rは直鎖構造または分岐構造の炭素数8以上のアルキル基またはアルケニル基であることを記載している。しかし、Rが直鎖アルキル基であったり、側鎖の炭素数が2以下である分岐アルキル基である場合には、重合体分散液の希釈液の衝撃安定性は良くない。したがって、望ましくない凝集塊が発生し、撥水撥油性をも損なうという不都合が生じる。

発明の概要

本発明の目的は、水性分散液の希釈液が撥水撥油剤加工浴で生地から受ける機

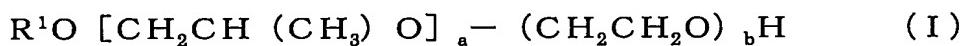
械的衝撃によって壊れることなく、したがって生地汚れを引き起こさない撥水撥油剤水性分散液を提供することにある。

それ故、本来の性能である撥水撥油性をも損なうことなく優れた性能が得られる。

5 本発明は、

(A) パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも1種のホモ重合体もしくは共重合体またはそれらと共に重合可能な重合性化合物との共重合体、および

10 (B) カチオン系界面活性剤と、式(I)：



[式中、 R^1 は主鎖の炭素数が5以上であり、側鎖の炭素数が3以上である分岐アルキル基またはアルケニル基、 a は3以上の整数、 b は10～30の整数である。]

15 で示されるノニオン系界面活性剤を必須成分とする界面活性剤、を含有してなる撥水撥油剤水性分散液を提供する。

本発明の撥水撥油剤水性分散液を水および／または有機溶剤で希釈した希釈液は、衝撃安定性に優れている。

20 本発明は、撥水撥油剤水性分散液を用いる纖維製品の加工法、および撥水撥油剤水性分散液を適用した纖維製品をも提供する。

発明の詳細な説明

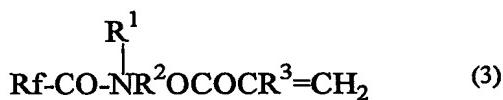
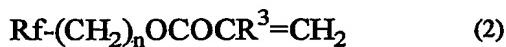
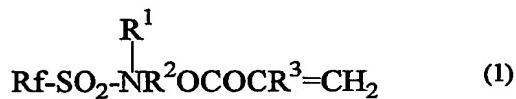
[重合体(A)]

重合体(A)は、単独重合体または共重合体である。

25 重合体(A)において、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物と共に重合可能な他の重合性化合物との共重合体の場合では、前者が少なくとも共重合体中25重量%であり、好ましくは少なくとも40重量%である。

パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸

基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の例として、式：



[式中、 Rf は炭素数 3 ~ 21 のパーフルオロアルキル基またはパーフルオロアルケニル基、 R¹ は水素または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、 R² は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、 R³ は水素またはメチル基、 Ar は置換基を有することもあるアリール基、 n は 1 ~ 10 の整数を表わす。]

で示される (メタ) アクリレートを挙げることができる。

さらに具体的には、

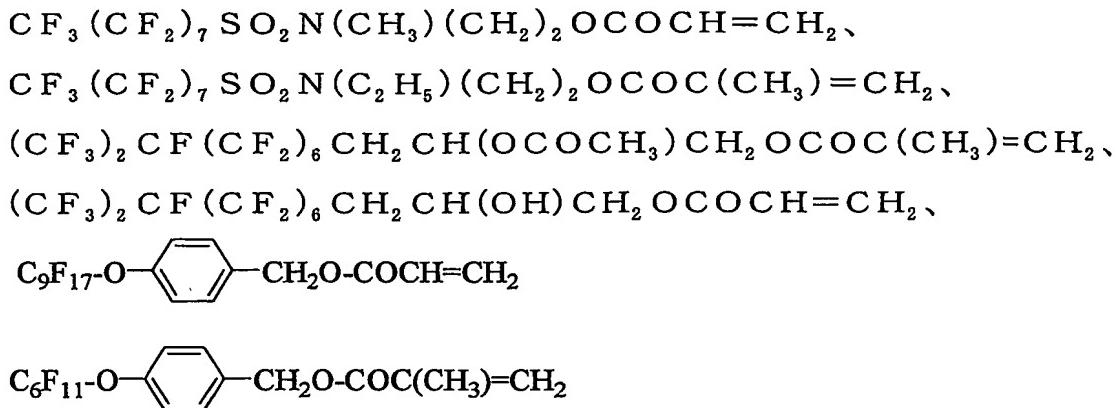
10 CF₃(CF₂)₇(CH₂)OCOCH=CH₂、

CF₃(CF₂)₆(CH₂)OCOC(CH₃)=CH₂、

(CF₃)₂CF(CF₂)₆(CH₂)₂OCOCH=CH₂、

CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂OCOC(CH₃)=CH₂、

CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂OCOCH=CH₂、



5

を例示することができる。

他の共重合可能な重合性化合物には種々のものがあるが、例示すると、

(1)アクリル酸およびメタクリル酸ならびにこれらのメチル、エチル、ブチル、
 イソブチル、t-ブチル、プロピル、2-エチルヘキシル、ヘキシル、デシル、
 10 ラウリル、ステアリル、イソボルニル、 β -ヒドロキシエチル、グリシジルエス
 テル、フェニル、ベンジル、4-シアノフェニルエステル類、(2)酢酸、プロピ
 オン酸、カプリル酸、ラウリル酸、ステアリン酸等の脂肪酸のビニルエステル類、
 (3)スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン等のスチレン系化合物、
 (4)フッ化ビニル、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデ
 15 ン等のハロゲン化ビニルまたはビニリデン化合物類、(5)ヘプタン酸アリル、カ
 プリル酸アリル、カプロン酸アリル等の脂肪族のアリルエステル類、(6)ビニル
 メチルケトン、ビニルエチルケトン等のビニルアルキルケトン類、(7)N-メチ
 ルアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアクリルアミド類およ
 び(8)2,3-ジクロロー-1,3-ブタジエン、イソブレン等のジエン類などを例
 20 示できる。

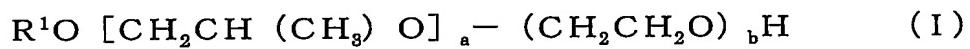
[界面活性剤 (B)]

界面活性剤 (B) は、(B-1)カチオン系界面活性剤と、(B-2)ノニオ
 ン系界面活性剤を含んでなる。

25 カチオン系界面活性剤 (B-1) には、ドデシルトリメチルアンモニウムアセ
 テート、トリメチルテトラデシルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメ

チルアンモニウムプロマイド、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、(ドデシルメチルベンジル)トリメチルアンモニウムクロライド、ジドデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド、ベンジルドデシルジメチルアンモニウムクロライド、ベンジルテトラデシルジメチルアンモニウムクロライド、ベンジルオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド、メチルドデシルジ(ヒドロポリオキシエチレン)アンモニウムクロライド、ベンジルドデシルジ(ヒドロポリオキシエチレン)アンモニウムクロライド、N-[2-(ジェチルアミノ)エチル]オレアミド塩酸塩が包含される。

ノニオン系界面活性剤(B-2)は、式(I)：



[式中、R¹は主鎖の炭素数が5以上であり、側鎖の炭素数が3以上である分岐アルキル基またはアルケニル基、aは3以上の整数、bは10～30の整数である。]

で示される化合物である。

式(I)のR¹において、側鎖がアルキル基であり、側鎖の数が3以上、例えば4以上であることが好ましい。側鎖アルキル基が炭素数1～3のアルキル基、特にメチルであってよい。R¹の炭素数が10以上であることが好ましい。R¹の炭素数の上限は、50、例えば30であってよい。

式(I)におけるR¹が側鎖メチル基を4個有する炭素数13のイソトリデシル基、すなわち、CH₃CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)CH₂—、あるいは側鎖メチル基を6個有する炭素数13のイソトリデシル基、すなわち、CH₃C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₂CH₂—、もしくはCH₂(CH₃)CH(CH₃)CH(CH₃)CH(CH₃)CH(CH₃)CH(CH₃)CH₂—、あるいは側鎖エチル基を3個有する炭素数13のイソトリデシル基、すなわち、CH₃CH(C₂H₅)CH₂CH(C₂H₅)CH₂CH(C₂H₅)CH₂—であるものが特に好ましい。

ノニオン系界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤(B-2)以外の一般的なノニオン系界面活性剤(B-3)を併用してもよい。

一般的なノニオン系界面活性剤(B-3)としては、例えば、エチレンオキサ

イドとヘキシルフェノール、イソオクチルフェノール、ヘキサデカノール、オレイン酸、アルカン (C_{12-16}) チオール、ソルビタンモノ脂肪酸 (C_{7-19}) またはアルキル (C_{12-18}) アミンなどとの縮合生成物が挙げられる。

ノニオン系界面活性剤 (B-3) の量は、ノニオン系界面活性剤 (B-2) 100重量部当たり100重量部以下、例えば、50重量部以下であることが望ましい。

カチオン系界面活性剤 (B-1) とノニオン系界面活性剤 (B-2) および (B-3) の重量比は、0.5 : 9.5 ~ 5 : 5、例えば、1 : 9 ~ 4 : 6であってよい。

界面活性剤 (B) の量は重合体 (A) 100重量部当たり3 ~ 30重量部、例えば5 ~ 20重量部であってよい。

[有機溶剤]

本発明の撥水撥油剤水性分散液は、有機溶剤を含有しても含有しなくてもよい。有機溶剤の例としては、既存の水溶性のものが使用可能である。

本発明の分散液を製造するには、界面活性剤 (B) の存在下で重合性化合物を、必要により有機溶剤を加えた水中で乳化重合して、重合体 (A) の乳濁液を得る。必要に応じて、乳濁液に、水および／または界面活性剤を加えて、撥水撥油剤水性分散液を得る。撥水撥油剤水性分散液の重合体濃度は、例えば、0.1 ~ 50重量%である。

本発明の分散液を適用する適当な基体は、フィルム、繊維、糸、織布、カーペットならびに天然重合体物質や変性された天然重合体物質や合成重合体物質から得られたフィラメント、繊維あるいは糸で作られた製品である。基体は、繊維、糸または布の形態である繊維製品であることが好ましい。

本発明の分散液を基体に適用するには、塗布、浸漬、吹きつけ、パッディング、ロール被覆あるいはこれらのことの組み合せによるのが望ましい。例えば、浴の固形分量を0.1 ~ 10重量%にすることによってパッド浴として使用する。基体をこの浴でパッドし、次に普通絞りロールで過剰の液を除いて乾燥吸収(基体上の乾燥重合体の重量)が基体の約0.01 ~ 1重量%となるようにする。次いで

処理基体を100～200°Cに加熱するのがよい。

発明の好ましい形態

以下に実施例および比較例を示し、本発明を更に詳しく説明する。

5 特性は、次のようにして測定した。

撥水撥油性

重合体分散液を固形分濃度が0.08重量%になるよう水で希釈して処理液を調製する。ポリエステル布を処理液に浸漬し、マングルで絞って、ウェットピックアップ65%とし、100°Cで2分間乾燥し、160°Cで1分間熱処理した後に、処理布の撥水撥油性を評価する。

10 撥水性はJIS-L-1092のスプレー法による撥水性No.（下記表1参照）をもって表す。

撥油性はAATCC-TM118によって下記表2に示す試験溶液を試験布上、2箇所に数滴たらし、30秒後の浸透状態を観察し、浸漬を示さない試験溶液が与える撥油性の最高点を撥油性とする。

表1

<u>撥水性No.</u>	<u>状態</u>
5	表面に付着湿潤のないもの
4	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
3	表面に部分的湿潤を示すもの
2	表面に湿潤を示すもの
1	表面全体に湿潤を示すもの

表2

<u>撥油性</u>	<u>試験溶液</u>	<u>表面張力 (dyne/cm, 25°C)</u>
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
5	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	n-ヘキサデカン 35%	29.6
10	ヌジョール 65 混合溶液	
1	ヌジョール	31.2
0	1に及ばないもの	—

機械的安定性

水性分散液を水道水で固形分濃度0.2重量%に希釀し、これをホモミキサーで3,000 rpm × 10分攪拌し、発生したスカムを黒の綿布に濾過した。

○：スカムが全くない

△：スカムが少しある

×：スカムが多い

化学的安定性

水性分散液を水道水で固形分濃度0.6重量%に希釀し、そこへナイロン用FIX剤0.03重量%を添加し、よくかき混ぜて凝集物の発生を観察した。

○：凝集物の発生が全くない

△：凝集物がわずかに発生する

×：凝集物が多量に発生する

貯蔵安定性

水性分散液（固形分30重量%）を、40°Cで1ヶ月保存し、沈降の発生を観察する。

- ： 全く沈降なし
- △： わずかに沈降あり
- ×： 多く沈降あり

5

実施例1

$C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ (n=6,8,10,12,14 ; n の平均 8). (F A) (100 g)、ステアリルアクリレート (S t A) (45 g)、N-メチロールアクリルアミド (N-MAM) (5 g)、トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド (TMOAC) (3 g)、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル (POPPOE-ITDE) (12 g)、トリプロピレングリコール (TPG) (40 g)、および純水 (200 g) を、60°Cで15分間攪拌した。

次に、50～60°Cに保持しながらゴウリン社製高圧乳化機（処理能力：0.4 L/分）を用いて400 kg/cm²で10分間乳化した。

次に、1Lのオートクレープに移し、窒素置換後V-50 (0.75 g) を加え、攪拌しながら、60°Cで5時間重合を行い、撥水撥油剤水性分散液を調製した。

撥水撥油剤水性分散液について、撥水撥油性、機械的安定性、化学的安定性を評価した。結果を表Bに示す。

20

実施例2

表Aに示すように、実施例1におけるモノマーの種類、カチオン系界面活性剤の種類、ノニオン系界面活性剤の種類および有機溶剤の種類と量を変える以外は実施例1と同様に操作を行った。結果を表Bに示す。

25

実施例3

F A (100 g)、2-エチルヘキシルメタクリレート (2EHMA) (7 g)、N-MAM (3 g)、ベンジルオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド (BODMAC) (5 g)、POPPOE-ITDE (10 g)、ジプロピ

レングリコールモノメチルエーテル (D P G M M E) (30 g) 、および純水 (200 g) を、60°Cで15分間攪拌した。

次に、50～60°Cに保持しながらゴウリン社製高圧乳化機 (処理能力: 0.4 L/分) を用いて 400 kg/cm²で10分間乳化した。

5 次に、1 Lのオートクレーブに移し、窒素置換後 V C 1 (40 g) を圧入したのち V - 50 (0.75 g) を加え、攪拌しながら 60°Cで10時間重合を行い、撥水撥油剤水性分散液を調製した。撥水撥油剤水性分散液について、撥水撥油性、機械的安定性、化学的安定性を評価した。結果を表Bに示す。

10 実施例4

表Aに示すように、実施例3におけるモノマーの種類、カチオン系界面活性剤の種類、ノニオン系界面活性剤の種類および有機溶剤の種類と量を変える以外は実施例3と同様に操作を行った。結果を表Bに示す。

15 比較例1

POPPOE-ITDEの代わりにポリオキシエチレンラウリルエーテル (POE-LE) を用いる以外は、実施例1と同様の操作を行った。

比較例2

20 TMOACを用いない以外は、実施例1と同様の操作を行った。

比較例3

POPPOE-ITDEの代わりにポリオキシエチレンソルビタンモノオレート (POE-SMO) を用いる以外は、実施例3と同様の操作を行った。

25

比較例4

POPPOE-ITDEの代わりにポリオキシプロピレンポリオキシエチレンセチルエーテル (POPPOE-CE) を用いる以外は、実施例3と同様の操作を行った。

表A

	共重合体	カチオン系 界面活性剤	ノニオン系界面活性剤	有機溶剤
実施例 1	FA/StA/N-MAM=100/45/5(g)	TMOAC 3g	POPOE-ITDE 12g	TPG 40g
実施例 2	FA/2EHA/DAAM=120/20/10(g)	DODMAC 9g	POPOE-ITDE 14g	DPG 60g
実施例 3	FA/2EHMA/N-MAM/VCl=100/7/3/40(g)	BODMAC 5g	POPOE-ITDE 10g	DPGMME 30g
実施例 4	FA/StA/DAAM/VCl=100/20/10/20(g)	DODMAC 1g	POPOE-ITDE 6g	PG 80g
			POE-SMO 3g	

実施例における略号は以下の化合物を示す。

F A : $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ (n=6,8,10,12,14 ; 平均8)

S t A : ステアリルアクリレート

2 E H A : 2-エチルヘキシルアクリレート

5 2 E H M A : 2-エチルヘキシルメタクリレート

V C 1 : 塩化ビニル

N-MAM : N-メチロールアクリルアミド

D A A M : ダイアセトンアクリルアミド

T M O A C : トリメチルオクタデシルアンモニウムクロライド

10 D O D M A C : ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド

B O D M A C : ベンジルオクタデシルジメチルアンモニウムクロライド

P O P P O E - I T D E : ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンイソトリデシルエーテル

P O E - L E : ポリオキシエチレンラウリルエーテル

15 P O E - S M O : ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート

P O P P O E - C E : ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンセチルエーテル

T P G : トリプロピレングリコール

D P G : ジプロピレングリコール

D P G M M E : ジプロピレングリコールモノメチルエーテル

20 P G : プロピレングリコール

V - 5 0 : アゾビスアミジノプロパンジヒドロクロライド

表B

	撥水撥油性				機械的安定性				貯藏安定性	
	初期		耐久性		HL-0		HL-3		DC-3	
	撥水性	撥油性	撥水性	撥油性	撥水性	撥油性	撥水性	撥油性	○	○
実施例1	5	6	4	4	4	4	3	3	○	○
実施例2	5	7	4	4	4	4	3	3	○	○
実施例3	5	7	5	5	4	4	4	4	○	○
実施例4	5	6	5	4	4	4	3	3	○	○
比較例1	5	6	4	4	3	3	3	3	×	△
比較例2	4	5	3	3	3	3	2	2	△	○
比較例3	5	6	4	4	4	4	2	2	△	×
比較例4	5	5	4	3	3	3	3	3	○	△

撥水撥油性の評価方法；

HL-0：初期（洗濯およびドライクリーニング前）

HL-3：JIS L-0217-103法による洗濯3回後

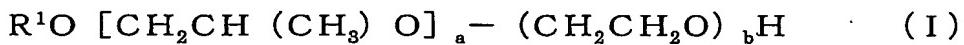
DC-3：JIS L-1092-322法によるドライクリーニング3回後

5 撥水性はJIS L-1092のスプレー法、撥油性はAATCC-118法
による。

請求の範囲

1. (A) パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基およびアクリル酸基もしくはメタクリル酸基を有する重合性化合物の少なくとも1種のホモ重合体もしくは共重合体またはそれらと共に重合可能な重合性化合物との共重合体、および

(B) カチオン系界面活性剤と、式 (I) :



10 [式中、R¹は主鎖の炭素数が5以上であり、側鎖の炭素数が3以上である分岐アルキル基またはアルケニル基、aは3以上の整数、bは10～30の整数である。]

で示されるノニオン系界面活性剤を必須成分とする界面活性剤、
を含有してなる撥水撥油剤水性分散液。

15 2. 式(I)におけるR¹において、側鎖がアルキル基であり、側鎖の数が
3以上である請求項1に記載の分散液。

3. 式(I)におけるR¹の炭素数が10以上である請求項1に記載の分散液。

4. 式(I)におけるR¹において、側鎖アルキル基が炭素数1～3のアルキル基である請求項1に記載の分散液。

5. 式(I)におけるR¹において、側鎖がメチル基である請求項1に記載の分散液。

6. 式(I)におけるR¹が側鎖メチル基を4個有する炭素数13のイソトリデシル基、すなわち、

25 CH₃CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)CH₂—である請求項 1 に記載の分散液。

記載の分散液。

8. 式(I)におけるR¹が側鎖エチル基を3個有する炭素数13のイソトリデシル基、すなわち、CH₃CH(C₂H₅)CH₂CH(C₂H₅)CH₂CH(C₂H₅)CH₂—である請求項1に記載の分散液。

5 9. 請求項1に記載の分散液を用いる繊維製品の加工法。

10. 請求項1に記載の分散液を適用した繊維製品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00303

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09K3/18, D06M15/277, D06M15/53

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09K3/18, D06M15/277, D06M15/53

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/43462 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 July, 2000 (27.07.00), Page 13, lines 10 to 19; line 25 to page 15, line 4; Claim 1 & EP 1174484 A1 Claim 1; Par. Nos. [0059] to [0067]	1-5, 9-10
X	JP 2000-282016 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 October, 2000 (10.10.00), Claim 1; Par. Nos. [0049] to [0059] (Family: none)	1-5, 9-10
X	JP 2001-131537 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 15 May, 2001 (15.05.01), Claim 1; Par. Nos. [0043] to [0051] (Family: none)	1-5, 9-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search
03 April, 2003 (03.04.03)Date of mailing of the international search report
22 April, 2003 (22.04.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00303

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-160149 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 June, 2000 (13.06.00), Claim 1; Par. Nos. [0039] to [0045] (Family: none)	1-5, 9-10
A	JP 2001-158877 A (Daikin Industries, Ltd.), 12 June, 2001 (12.06.01), Claim 1 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 C09K3/18, D06M15/277, D06M15/53

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. C17 C09K3/18, D06M15/277, D06M15/53

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 00/43462 A1(旭硝子株式会社) 2000.07.27 第13頁第10-19行目, 第13頁第25行目-第15頁第4行目, 請求項1 &EP 1174484 A1, Claim1, [0059]-[0067]	1-5, 9-10
X	JP 2000-282016 A(旭硝子株式会社) 2000.10.10 請求項1, 【0049】-【0059】 (ファミリーなし)	1-5, 9-10
X	JP 2001-131537 A(旭硝子株式会社) 2001.05.15 請求項1, 【0043】-【0051】 (ファミリーなし)	1-5, 9-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 0 4 . 0 3

国際調査報告の発送日

22.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 英一

4V

2935



電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP 2000-160149 A(旭硝子株式会社) 2000.06.13 請求項1, 【0039】 - 【0045】 (ファミリーなし)	1-5, 9-10
A	JP 2001-158877 A(ダイキン工業株式会社) 2001.06.12 請求項1 (ファミリーなし)	1-10